

Таблица. Экспериментальные [3] и рассчитанные значения энтальпий образования $\Delta_f H_{298}^0$ К_{газ} метилциклопропанов по схеме (1) (в кДж/моль).

Зам. ц-пропана (X=CH ₃)	p ₀	p ₁	p ₂	p ₃	r^{HX}	$\Delta_f H_{298}^0$ К _{газ}		
						Опыт	Расч	Откл.
C ₃ H ₆	1	0	0	0	0	53.30	54.91	-1.60
C ₃ H ₅ X	1	1	1	0	0	24.27	25.93	-1.67
1,1-C ₃ H ₄ X ₂	1	2	4	0	0	-8.24	-13.12	4.88
цис-1,2-C ₃ H ₄ X ₂	1	2	2	1	0.5	1.67	-3.20	4.88
транс-1,2-C ₃ H ₄ X ₂	1	2	2	1	-0.5	-3.77	-8.64	4.88
1,1,2-C ₃ H ₃ X ₃	1	3	5	2	0	-65.69	-47.85	-17.83
цис-1,2,3-C ₃ H ₃ X ₃	1	3	3	3	1.5		-32.50	
транс-1,2,3-C ₃ H ₃ X ₃	1	3	3	3	-0.5		-43.38	
1,1,2,2-C ₃ H ₂ X ₄	1	4	8	4	0	-86.19	-92.67	6.48
цис-1,1,2,3-C ₃ H ₂ X ₄	1	4	6	5	0.5		-82.75	
Транс-1,1,2,3-C ₃ H ₂ X ₄	1	4	6	5	-0.5		-88.19	
C ₃ HX ₅	1	5	9	8	0		-133.17	
C ₃ X ₆	1	6	12	12	0		-183.75	

1. Bernstein H.J.// J. Chem. Phys. 1952. V. 20, № . P. 263-269; 1328.
2. Папулов Ю.Г., Серегин Э.А., Новикова /Свойства веществ и строение молекул. Калинин, 1980. С. 3-11.
3. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds. London; New York: Acad. Press/ 1970. Ch. 7

СХЕМА РАСЧЕТА СВОЙСТВ Х-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

Фомина Е.С., Нилов Д.Ю.

Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33
smolyakov@inbox.ru

Для описания строения изомеров Х-замещенных (X=CH₃) бензола D_{6h} получена аддитивная схема на основе разбиения многоугольных чисел треугольника Паскаля. При использовании строк треугольника Паскаля схема оценки свойства P изомеров Х-замещенных молекул группы D_{6h} запишется в виде:

$$P(D_{6h}) = C_{n0}^0 + C_{n1}^1 p_1 + \dots + C_{n-1}^{n-1} p_{n-1} + C_n^n p_n, \quad (1)$$

где p_0, p_1, p_2, \dots – параметры, а $C_n^0 = 1, C_n^1 = nX, C_n^2, C_n^3, C_n^4, \dots$ – треугольные (K_3), тетраэдрические (K_{T3}), арифметических рядов 5, 6 и 7 порядков. Так, при $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, столбцы схемы (1) есть многоугольные числа: $K_3 = n(n-1)/2 = 1, 3, 6, 10, \dots$, $K_{T3} = n(n-1)(n-2)/6 = 1, 4, 10, 20, \dots$, $K_5 = n(n-1)(n-2)(n-3)/24 = 1, 5, 15, 35, \dots$, $K_6 = n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)/120 = 1, 6, 21, 56, \dots$, $K_7 = n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)/720 = 1, 7, 28, 84, \dots$ и т.д. Разлагая числа (1) для X-замещенных молекул D_{6h} получим (табл. 1 и 2):

$$P = n_0\rho_0 + n_1\rho_1 + n_2\rho_2 + \dots + n_{11}\rho_{11} + n_{12}\rho_{12}, \quad (2)$$

где $\rho_0, \rho_1, \dots, \rho_{12}$ – эмпирические параметры, определяемые МНК по опытным данным для свойства P ряда X-замещенных молекул, а n_0, n_1, \dots, n_{12} – их числа.

Для $\Delta_f G_{\text{газ}}$ бензола D_{6h} числовые значения параметров схемы (2) найдены МНК следующими (кДж/моль): $p_0 = 129,7$; $p_1 = -7,7$; $p_2 = 6,8$; $p_3 = 4,5$; $p_4 = 7,7$; $p_5 = -8,8$; $p_6 = 24,4$; $p_7 = -2,1$; $p_8 = 17,5$; $p_9 = -20,8$; $p_{10} = 7,2$; $p_{11} = 13,8$; $p_{12} = -31,8$.

Таблица 1. Схема (2) расчета свойств X-замещенных бензола D_{6h} .

X-замещенные молекул бензола (X=CH ₃)	n ₀	n ₁	K ₃			K _{T3}			K ₅			K ₆ K ₇		2 ⁿ
			n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	n ₆	n ₇	n ₈	n ₉	n ₁₀	n ₁₁	n ₁₂	
C ₆ H ₆	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
C ₆ H ₅ X	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
пара-C ₆ X ₂	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
мета-C ₆ X ₂	1	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
орто-C ₆ X ₂	1	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	4
1,2,4-C ₆ X ₃	1	3	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	8
1,3,5-C ₆ X ₃	1	3	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	8
1,2,3-C ₆ X ₃	1	3	0	1	2	0	0	1	0	0	0	0	0	8
1,2,4,5-C ₆ X ₄	1	4	2	2	2	4	0	0	1	0	0	0	0	16
1,2,3,5-C ₆ X ₄	1	4	1	3	2	2	1	1	0	1	0	0	0	16
1,2,3,4-C ₆ X ₄	1	4	1	2	3	2	0	2	0	0	1	0	0	16
C ₆ X ₅	1	5	2	4	4	6	1	3	1	2	2	1	0	32
C ₆ X ₆	1	6	3	6	6	12	2	6	3	6	6	6	1	64

Таблица 2. Расчет по (2) свойств X-замещенных $C_6H_6 D_{6h}$.

Бензол D_{6h}	Опыт	Расч.	Бензол D_{6h}	Опыт	Расч.
C_6H_6	129,7	129,7	1,2,3- C_6X_3	124,6	124,6
C_6H_5X	122,0	122,0	1,2,4,5- C_6X_4	119,5	119,5
пара- C_6X_2	121,1	121,1	1,2,3,5- C_6X_4	118,7	118,7
мета- C_6X_2	118,9	118,9	1,2,3,4- C_6X_4	123,4	123,4
орто- C_6X_2	122,1	122,1	C_6X_5	123,3	123,3
1,2,4- C_6X_3	116,9	116,9	C_6X_6	130,2	130,2
1,3,5- C_6X_3	144,7	144,7			

СХЕМА ОЦЕНКИ СВОЙСТВ СТРУКТУРНЫХ X-ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНА И КОЭФФИЦИЕНТЫ БИНОМА НЬЮТОНА

Шилкина К.Д., Красноперов С.В., Нилов Д.Ю.

Тверской государственный университет

170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

smolyakov@inbox.ru

На основе подобия подграфов в молекулярных графах (МГ) ряда молекул и разложения многоугольных чисел (треугольных, тетраэдрических и т.д.) треугольника Паскаля (биномиальных коэффициентов) для X-замещенных $CH_{3-k}X_k-CH_{3-l}X_l$ (где X = CH_3, F, Cl, \dots , а k, l – их числа) структурных изомеров этана получены соответственно 7- и 10-константные аддитивные схемы расчета свойств изомеров замещения базисной структуры. При использовании строк треугольника Паскаля схема оценки свойства P изомеров X-замещенных молекул группы D_{6h} запишется в виде:

$$P(D_{6h}) = C_n^0 p_0 + C_n^1 p_1 + \dots + C_n^{n-1} p_{n-1} + C_n^n p_n, \quad (1)$$

где p_0, p_1, p_2, \dots – параметры, а $C_n^0 = 1$, $C_n^1 = nX$, C_n^2 , C_n^3 , C_n^4, \dots – треугольные (K_3), тетраэдрические ($K_{TЭ}$), арифметических рядов 5, 6 и 7 порядков. Так, при $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, столбцы схемы (1) есть многоугольные числа: $K_3 = n(n-1)/2 = 1, 3, 6, 10, \dots$, $K_{TЭ} = n(n-1)(n-2)/6 = 1, 4, 10, 20, \dots$, $K_5 = n(n-1)(n-2)(n-3)/24 = 1, 5, 15, 35, \dots$, $K_6 = n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)/120 = 1, 6, 21, 56, \dots$, $K_7 = n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)/720 = 1, 7, 28, 84, \dots$ и т.д.

Рассмотрим числа X-замещенных $CH_{3-k}X_k-CH_{3-l}X_l$ (где X = CH_3, F, Cl, \dots , а k, l – их числа). Выразим через степени замещения k и l числа парных и всех кратных (тройных, четверных, и т.д.) невалентных